

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—48048

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 1/72

// C 08 F 2/48

H 01 L 21/30

識別記号

庁内整理番号

7267—2H

7102—4 J

7131—5 F

④ 公開 昭和58年(1983)3月19日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3頁)

⑤ 遠紫外線露光用レジスト材料

① 特 願 昭56—147597

② 出 願 昭56(1981)9月17日

⑦ 発 明 者 小川勝己

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑦ 発 明 者 日比野邦男

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑧ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

⑧ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

遠紫外線露光用レジスト材料

## 2、特許請求の範囲

メタクリル酸ベンジル70～60モル％、メタクリル酸グリシジル30～50モル％の共重合組成をもつメタクリル酸ベンジル・メタクリル酸グリシジル共重合体からなる遠紫外線露光用レジスト材料。

## 3、発明の詳細な説明

本発明は、遠紫外線に感光するレジストに関するもので、半導体素子や集積回路などの超微細パターンを形成するのに適したものである。

従来、集積回路の製造工程において、回路パターンを製作する際には、紫外線を用いたマスク転写技術が用いられてきた。しかし、紫外線を用いると、解像度は回折現象などのために、実用上約2μmが限界となり、超LSIなどの、さらに微細なパターンが要求される製造工程では、紫外線を用いる転写技術は限界にきている。そこで、集

積回路の高密度化に対処するためには、回折のより少ない遠紫外線(波長200～350nm)を用いるマスク転写技術が注目されている。そのために、遠紫外線に感光するレジスト、即ち、遠紫外線露光用レジスト材料の開発が急がれている。

従来、遠紫外線露光用レジスト材料としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメチルインプロペニルケトンや、紫外線露光用レジストとして用いられてきたジアジド系フォトリソレジストなどが検討されてきたが、感度や解像度特性、耐ドライエッチング特性において不十分であり、前記レジストを実用に供するには、まだ種々の問題点が残されている。

本発明は、高感度で、耐ドライエッチング性の優れたポジ型(遠紫外線露光後現像液に可溶化)の遠紫外線レジスト材料を提供するもので、メタクリル酸ベンジル・メタクリル酸グリシジル共重合体からなるものである。

本発明のレジスト材料を用いてレジストパターンを形成する方法の例を説明すると、まずメタク

3

リル酸ベンジル(以下 **BzMA** と略す)・メタクリル酸グリシジル(以下 **GMA** と略す)共重合体(以下 **P(BzMA-GMA)** と略す)を7~10重量%(以下単に%で表す)の濃度になるように、メチルセロソルブアセテートに溶解させ、0.2 $\mu$ mのフィルターでろ過してレジスト溶液とする。溶媒としては他に、トルエン、キシレン、又はエチルセロソルブアセテートなどが使用できる。次に、このレジスト溶液を、熱酸化したシリコンウエハ上に約5 $\alpha$ 滴下し、回転塗布法にて前記ウエハ上に約1 $\mu$ m厚のレジスト薄膜を形成する。この基板を熱処理した後、基板上に所定のパターンを有するマスク材(クロム薄膜を有する石英板)を設置し、遠紫外線を数十~百秒間露光する。遠紫外線が露光された部分は、光反応により可溶化する。この基板を現像液に浸漬すると、露光された部分のレジストは、露光されなかった部分に比べて溶解速度が大きく、一定時間の現像後、露光されなかった部分のみ基板上にパターンとして残存する。

5

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

#### 実施例1

減圧蒸留して精製した **BzMA** 30部、**GMA** 70部を精製したベンゼン90部に溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル(以下 **AIBN** と略す) 0.09部を重合開始剤として添加し、封管中で90℃において6時間重合させた。重合後、20倍量のメタノール中に注ぎ込み、再沈精製を行なった。得られたポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下 **GPC** と略す)を用いて測定すると、 $M_w$  29.0万であった。このポリマーを、メチルセロソルブアセテート(以下 **MCA** と略す)に溶解し、10%溶液とした。これを0.2 $\mu$ mのフィルターでろ過し、レジスト溶液とした。この溶液を熱酸化したシリコンウエハ上に滴下し、回転塗布法にて、1 $\mu$ m厚のレジスト被膜を形成した。この基板を120℃で30分間熱処理し、試料Aとした。

#### 実施例2

実施例1と同様に **BzMA** 50部、**GMA** 50部

このようにしてレジストパターンを形成した基板を、 $CF_4$  ガスを用いてドライエッチングを行なったところ、従来から用いられているポリメタクリル酸メチルに比べて、大きな耐ドライエッチング特性をもっていることがわかった。

本発明に用いる **P(BzMA-GMA)** は、共重合組成で、メタクリル酸ベンジル30~60モル%、メタクリル酸グリシジル70~50モル%が有効である。**BzMA** が30モル%以下では耐ドライエッチング性が低下する。また **BzMA** が60モル%以上では感度が低下する。

また本発明に用いる **P(BzMA-GMA)** は重量平均分子量(以下  $M_w$  と略す)1万から100万までが有効であるが、望ましくは、10万から60万が適当である。 $M_w$  が1万以下ではポリマーとしての特性が低下し、十分な硬度をもったレジスト被膜が得られず、また、 $M_w$  100万以上ではレジスト溶液の粘度が高くなり、回転塗布法などでは均一な膜厚のレジスト被膜を得ることが困難である。

6

をベンゼン90部に溶解させ、**AIBN** 0.03部を重合開始剤として添加し、封管中で90℃において6時間重合させた。重合後20倍量のメタノール中に注ぎ込み、再沈精製を行なった。得られたポリマーの分子量を **GPC** にて測定すると  $M_w$  58.3万であった。このポリマーを **MCA** に溶解し、7%溶液とした。これを0.2 $\mu$ mのフィルターでろ過し、レジスト溶液とした。この溶液を熱酸化シリコンウエハ上に滴下し、回転塗布法にて1 $\mu$ m厚のレジスト被膜を形成した。この基板を120℃で30分間熱処理し試料Bとした。

#### 実施例3

実施例1と同様に **BzMA** 50部、**GMA** 50部をベンゼン90部に溶解させ、**AIBN** 0.80部を重合開始剤として添加し、封管中で90℃において6時間重合させた。重合後20倍量のメタノール中に注ぎ込み、再沈精製を行なった。得られたポリマーの分子量を **GPC** にて測定すると、 $M_w$  8.2万であった。このポリマーを **MCA** に溶解し12%溶液とした。これを0.2 $\mu$ mのフィルター

でろ過し、レジスト溶液とした。この溶液を熱酸化シリコンウェハ上に滴下し、回転塗布法にて1  $\mu\text{m}$ のレジスト被膜を形成した。この基板を120℃で30分熱処理し試料Cとした。

#### 比較例

減圧蒸留して精製したメタクリル酸メチル100部を精製したベンゼン100部に溶解させ、AIBN 0.01部を重合開始剤として添加し、封管中で90℃において2時間重合させた。重合後、20倍量のメタノール中に注ぎ込み、再沈精製を行なった。得られたポリマーの分子量をGPCを用いて測定すると63.4万であった。このポリマーをエチルセロソルブアセテートに溶解し、5%溶液とした。これを0.2  $\mu\text{m}$ のフィルターでろ過し、レジスト溶液とした。この溶液を熱酸化シリコンウェハ上に滴下し、回転塗布法にて1  $\mu\text{m}$ 厚のレジスト被膜を形成し、試料Dとした。

上記で作成した試料A～Dに、遠紫外線露光装置で種々の露光時間で露光した。露光後、試料A～Cについてはメチルイソブチルケトンに浸漬し

て現像し、試料Dについては酢酸イソアミル3部、酢酸エチル1部からなる現像液に浸漬して現像処理を行ない、感度測定を行なった。

また、平行平板型反応性スパッタエッチング装置を用い、試料A～Dのドライエッチングの特性を評価した。エッチングガスとしては $\text{CF}_4$ を用い、ガス圧0.1 Torr，出力0.45 W/ $\text{cm}^2$ の条件で3分間エッチングを行なった。次表に、感度、耐ドライエッチング特性の評価結果を示す。

	試料	感 度 (露光時間)	耐ドライエッチング特性 (減少したレジスト膜厚)
実施例 1	A	30秒	3200 Å
実施例 2	B	25秒	2600 Å
実施例 3	C	45秒	2900 Å
比較例	D	120秒	9000 Å

以上のように、本発明は高感度で、耐ドライエッチング特性の優れたレジストを提供するもので

あり、半導体工業に大きく貢献するものである。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名